

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-075706

(43)Date of publication of application : 07.06.1980

(51)Int.Cl.

B01D 13/00

B01D 31/00

(21)Application number : 53-150030

(71)Applicant : SANYO KOKUSAKU PULP CO
LTD

(22)Date of filing : 06.12.1978

(72)Inventor : YASHIRO JUN
OKA SHUNETSURO
OGUMA TAKESHI

(54) CLEANING METHOD FOR PERMEABLE MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To reactivate the permeability of permeable membrane by cleaning an organic high-molecular substance-polluted permeable membrane with a mixed solution containing a perborate and a sequestering agent.

CONSTITUTION: A solution containing an organic high-molecular substance is subjected to a reverse osmosis or an ultrafiltration using a permeable membrane, and the used permeable membrane whose permeability is lowered is then washed with a cleaning agent composed of a mixed aqueous solution containing 0.005W1% a perborate, e.g., sodium perborate, etc., and 0.01W5% an ion masking agent, e.g., sodium tripolyphosphate, etc. Thus, pollutants adhered to the inside and surface of the membrane are cleansed by the cleaning agent and the permeability of the permeable membrane can be restored effectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55—75706

⑫ Int. Cl.³
B 01 D 13/00
31/00

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
7433—4D
7433—4D

⑬ 公開 昭和55年(1980)6月7日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 透過膜の洗浄方法

⑮ 特 願 昭53—150030
⑯ 出 願 昭53(1978)12月6日
⑰ 発 明 者 八代 洵
江津市江津町1280
⑱ 発 明 者 岡俊悦郎

江津市江津町1280
⑲ 発 明 者 小熊 武
江津市江津町1280
⑳ 出 願 人 山陽国策パルプ株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目4
番5号
㉑ 代 理 人 弁理士 野間忠夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

透過膜の洗浄方法

2. 特許請求の範囲

- 1 有機高分子物質を含む溶液を逆浸透、或いは限外透過処理する際に発生する有機高分子物質で汚染された透過膜を過ホウ酸塩と金属イオン封鎖剤との混合水溶液によつて洗浄することを特徴とする逆浸透或いは限外透過用の透過膜の洗浄方法。
- 2 有機高分子物質がリグニンである特許請求の範囲オ1項記載の透過膜の洗浄方法。
- 3 有機高分子物質がリグニン誘導体である特許請求の範囲オ1項記載の透過膜の洗浄方法。
- 4 金属イオン封鎖剤がトリポリリン酸ナトリウムである特許請求の範囲オ1項ないしオ3項中の何れか1項に記載の透過膜の洗浄方法。
- 5 金属イオン封鎖剤がピコリン酸(四)ナトリウムである特許請求の範囲オ1項ないしオ3項中の何れか1項に記載の透過膜の洗浄方法。

- 6 金属イオン封鎖剤がエタレンジアミン(四)酢酸(二)ナトリウムである特許請求の範囲オ1項ないしオ3項中の何れか1項に記載の透過膜の洗浄方法。

- 7 金属イオン封鎖剤がクエン酸アンモニウムである特許請求の範囲オ1項ないしオ3項中の何れか1項に記載の透過膜の洗浄方法。

- 8 金属イオン封鎖剤がクエン酸ナトリウムである特許請求の範囲オ1項ないしオ3項中の何れか1項に記載の透過膜の洗浄方法。

- 9 過ホウ酸塩濃度が0.005～1%、金属イオン封鎖剤が0.01～5%である特許請求の範囲オ1項ないしオ8項中の何れか1項に記載の透過膜の洗浄方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有機高分子物質を含んでいる溶液を逆浸透若しくは限外透過する場合に有機高分子物質によつて透過性能の低下した透過膜の洗浄方法に関するものであり、使用した透過膜の膜面内や膜面上に付着した汚染物質を過ホウ酸塩と金属イオ

(1)

(2)

ン剝離剤とから成る洗浄液を用いて洗浄し、効果的に透過膜の透過性能を回復させる方法を提供するものである。

有機高分子物質を含む溶液の処理、或いは有用物質の回収に逆浸透膜、或いは限外透過膜を工業的に使用することを可能ならしめたものであり、画期的な意義を有するものである。

近年、膜分離技術は急速に進歩し、逆浸透法、或いは限外透過法による用水の浄化回収、排水処理、或いは廢液からの有用物質の回収、などに利用され始めている。

一般に有機高分子物質を含む溶液は、その量が多いので、この排水処理、或いは溶液中の有用物質回収に逆浸透、或いは限外透過などの装置を適用する場合に設備規模が大きくなるので特に膜の透過能力を維持することは重要な問題である。また有機高分子物質としては糖素、多糖類、蛋白質、リグニン、コロイド性物質、短繊維、などを含むものが多いために透過膜の汚染が著しい。そこで単位時間、単位膜面積当りの膜を透過する

(A)

50-75177号)

(2) pH 2~4に調整された非イオン界面活性剤によつて洗浄した後、更にアルカリで洗浄する方法(特公昭52-20038号)

(3) 次亜塩素酸ソーダ、過酸化水素を含有するpH 9以上の洗浄水によつて膜を洗浄する方法(特公昭53-1178号)

(4) 家庭用洗剤を膜の洗浄剤として使用する方法(Environmental Science & Technology, Vol. 8, No. 13, p1085~1090, 1974)

特に酵素入り洗剤が最も効果的であるとされている。

之等の特許文献の他に「化学工学」41巻3号145~151頁(1977年)には有機物で汚染された膜に対して次の様な洗剤の例も挙げられている。

汚染物質	洗 浄 剤
有機物	酵素洗剤 + NaOH
バクテリア	酵素洗剤, フォルマリン, H ₂ O ₂

(B)

特開昭55-75706(2)

流量が使用中に漸減するので、透過膜の透過能力を何等かの方法で回復させることが膜分離技術の成否についての鍵を握っていると云つても過言ではない。

従来、逆浸透膜、或いは限外透過膜を洗浄して膜透過能を保持させる方法としては色々あるが、例えば

(1) スポンジなどを膜面上を移動させることによつて膜面の汚染層を洗う方法(英国特許第1,227,448号)

(2) 膜面上の汚染物を流過の急激な変化を利用することによつて汚染物を除去する方法(特開昭53-5076号)

などが開示されている。

有機高分子物質を含有する溶液の場合に、一般に物理的な膜の洗浄法では汚染の除去は不完全であり、薬品洗浄を中心に検討する必要がある。

次に薬品洗浄法としては下記の諸法が公知である。

(1) アルカリ水溶液による膜洗浄方法(特開昭

(4)

有機高分子物質を含む溶液を逆浸透、或いは限外透過処理する際に有機高分子物質によつて汚染された逆浸透膜、或いは限外透過膜に之等の洗浄剤を適用した場合、充分な透過能力の回復に役立つていないことが明らかになつた。そこで本発明者等は各種の有機高分子物質を含有している溶液を逆浸透或いは限外透過した時に汚染されて透過能の低下した膜の薬剤による洗浄法を色々検討した結果、本発明を完成したものであつて、本発明によつて有機高分子物質を含有する溶液の逆浸透処理、或いは限外透過処理の運用が経済的に可能にした点が意義深いものである。

即ち本発明は有機高分子物質を含んで各種の溶液を逆浸透、或いは限外透過処理することによつて排水の処理若しくは溶液中の有用物質の回収を行なう際に、溶液中の有機高分子物質によつて汚染された逆浸透膜、或いは限外透過膜の透過能力の回復を計るために過ホウ酸塩類とトリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸(四)ナトリウム、エチレンジアミン(四)酢酸(二)ナトリウム、クエン酸

(B)

アンモニウム、クエン酸ナトリウム、などの金属イオン封鎖剤との混合水溶液から成る洗浄剤で洗浄することを特徴とする逆浸透膜、或いは限外伊過膜の洗浄方法に係るものである。

次に本発明を更に詳細説明する。

有機高分子物質を含む溶液には蛋白質溶液、果汁の製造溶液、デンプン工場排水、チーズ製造時の排水、大豆蛋白製造時の排水、食肉工場排水、水産加工工場排水、亜硫酸パルプ排水およびその漂白時の排水、クラフトパルプ製造時の漂白排水、など種々のものが挙げられる。

逆浸透膜、限外伊過膜などの透過膜の材質としては、セルロースアセテート、或いは芳香族ナイロン、アクリロニトリル、塩化ビニル重合体、芳香族スルホン、などの合成膜が挙げられるが、特に膜の材質については限定するものではない。しかし、膜の性質によつてはpHの適用除外範囲のあるものがあるので注意する必要がある。

また膜洗浄時の温度、流速などについて、特に本発明における洗浄のために規制を受けることは

なく、用いる装置に適応した条件を採用することができる。膜の洗浄剤としては過ホウ酸塩類と金属イオン封鎖剤とを混合して用いればよい。

過ホウ酸塩類としては過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸アンモニウム、過ホウ酸カリウムなどがあるが、過ホウ酸ナトリウムが経済的に有利である。使用濃度としては0.005~1%、好ましくは0.05~0.2%が良い。濃度が0.005%未満であると洗浄効果が明らかに低下する。また1%を超える濃度の溶液を用いて透過膜を洗浄しても、その洗浄効果は特に変わらないため経済的に1%を超えた濃度を用いる必要がないことと、更に膜の材質によつては劣化を受けるものも出て来るので、この範囲内で透過膜の汚染物質の量から適当に選定することが好ましい。

一方、金属イオン封鎖剤としては高重合リン酸塩、エチレンジアミン(四)酢酸塩、クエン酸塩、など一般に知られているものでよいが、洗浄する膜の材質によつては適宜選択する必要がある。しかし最も経済的なものとしてはトリポリリン酸ナ

(7)

(8)

トリウム、ピロリン酸(四)ナトリウム、エチレンジアミン(四)酢酸(二)ナトリウム、クエン酸アンモニウム、クエン酸ナトリウムなどの薬品を挙げることができる。

また濃度としては0.01~5%の範囲、~~好ましくは0.1~0.5%の範囲~~、好ましくは0.1~0.5%の範囲が良い。その理由は0.01%未満の濃度では洗浄効果が少なく、5%を超えた濃度では特に洗浄効果の上昇が認められないからである。

之等混合液のpHは特に調整を行わず溶解した場合のpHの値で使用すればよい。

本発明は上記した様な過ホウ酸塩類と金属イオン封鎖剤とを混合して使用することを特徴とするものであり、それぞれの単品使用では得られない相乗効果を発揮するものである。

一般に透過膜の洗浄には市販の洗滌用洗剤が使用されることが多い。特に酵素入り洗剤が効果的であるとされているが、必ずしも酵素が効果的を有していると言うことはできない。之等の一般的な洗剤を用いて有機高分子物質を含む溶液で膜

の透過性能が落ちた透過膜の洗浄を行なうと、低濃度では洗浄効果が低いだけでなく洗浄効果を上げ様として洗剤の濃度を上げると隅りを生じ逆に洗浄効果を落として了うという現象が認められた。

しかし本発明による過ホウ酸塩類と金属イオン封鎖剤との混合液では洗滌用洗剤と比較して遙かに良好な膜洗浄効果を示し、膜付着物が多く、洗浄効果が上がらない場合でもその濃度を上げて行けば更に洗浄効果が上がることが判つた。之等の点について次に例を上げて説明する。

比較例 実験方法は次の通りである。

- (1) 供試した有機高分子物質を含む溶液にはナトリウムベースの亜硫酸パルプ蒸解排水を用い、その固形分濃度は12.3%、pHは3.3である。
- (2) 装置としては三菱化工機社製のチューブラータイプ限外伊過装置を使用し、透過膜にはイギリスのパーソイヤンダイインターナショナル社のT6/B膜を用いた。この透過膜は本実験の使用前に3000時間以上の耐久性試

(9)

90

膜を経ており、初期の膜特性は既に失われているものである。

- (3) 限外伊過装置の運転には上記排液を流して容量比で2倍に濃縮した状態で20時間連続運転した。そして膜をイオン交換水を通すことで洗浄し、その後膜にある様々な洗浄剤を液温45℃で1時間過放した。故て今1度イオン交換水を流して透過膜を洗浄し、その時の単位時間、単位膜面積当りの膜透過量（以下、フラックス $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ と呼ぶ）を一定条件のもとで測定し、20時間、連続運転を実施する前の水によるフラックスと比較して回復率とした。なおフラックスの回復率が悪いものについては、その後の洗浄剤のテストが出来ないので本発明による洗浄剤で水フラックスをほぼ同一量に戻してからテストを行なった。結果を表に示した。明らかに本発明による洗浄剤がフラックス回復率の高いことが証明された。

特開昭55-75706(4)

洗 剤 名	フ ラ ッ ク ス 回 復 率
公知の洗剤によるもの	
ビーズ (花王石鹼) 0.2 %	83.2 %
オール (プロクター・アンド・ギャン ブルサンホーム) 0.2 %	85.1 %
スパーダ (ライオン洗剤) 0.2 %	84.3 %
" (") 0.5 %	84.7 %
" (") 0.8 %	83.6 %
" (") 1.0 %	83.0 %
BIE (プロクター・アンド・ギャン ブル) 0.2 %	83.7 %
" (") 0.5 %	84.0 %
" (") 0.8 %	83.3 %
" (") 1.0 %	82.5 %
本発明によるもの	
トリポリリン酸ナトリウム0.2 %, 過ホウ酸ナトリウム0.1 %(pH10)	106.8 %
クエン酸アンモニウム0.2 %, 過ホウ酸ナトリウム0.1 %(pH10)	109.0 %
エチレンジアミン(四)酢酸(二) ナトリウム0.2 %, 過ホウ酸ナトリウム0.1 %(pH10)	104.5 %
比較例 (薬品単独)	
トリポリリン酸ナトリウム 0.3 %	80.4 %
過ホウ酸ナトリウム 0.3 %	83.0 %

00

00

次に実施例を示す。

実施例 1

アンモニウムベースの亜硫酸パルプ排液（固形分12%）をチューブラー型の限外伊過装置で処理した。使用した透過膜はイギリスPCI社製のT6/b膜で、限外伊過装置に24モジュール2本（膜面積3.4 m^2 ）を装着した。

処理条件は入口圧力 $9 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、45℃、濃縮倍率2で行ない5日間、連続運転を行なった後、透過膜を水洗した。続いて透過膜の洗浄を行なったが、洗浄剤としては0.2%のトリポリリン酸ナトリウムと0.1%の過ホウ酸ナトリウムとを混合した液を用い、50℃を40℃で入口圧力 $6 \text{ kg}/\text{cm}^2$ で1時間限外伊過膜に流した。

その結果、運転開始前のイオン交換水によるフラックスが $9 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の入口圧力で、 $105.5 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ (2500)であつたが、本発明による洗浄剤で洗浄した後フラックスは同条件で $112.7 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ となり、回復率は106.8%であつた。

実施例 2

カルシウムベース亜硫酸パルプのアルカリ漂白排液をpH6に中和し、生成した沈降物を伊過した後、逆浸透処理を行なった。装置は実施例1と同じであり、使用膜はPCI社製T2/40膜であり、その材質はセルローズアセテートである。

運転は入口から $30 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、30℃、濃縮倍率2で行ない、1日連続運転してから水洗を行ない、その後0.2%トリポリリン酸ナトリウムと0.1%の過ホウ酸ナトリウムとを含む洗浄剤20LをpH8.5に調整して入口圧力 $6 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、30℃で1時間洗浄した。

その結果、運転開始前のイオン交換水フラックスが $15 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の入口圧力で $30 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ (25℃)であつたものが、洗浄後 $31.5 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ となり回復率は105.0%となつた。

実施例 3

クラフトパルプ製造時の漂白排液をpH6に中和し伊過した後、実施例2と同様に逆浸透装置の運転を行なった。

00

00

手 続 補 正 書

昭和54年1月18日

特許庁長官 熊谷 啓 二 殿

1. 事件の表示

特 願 昭 53-150030 号

2. 発明の名称

透過膜の洗浄方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

名 称 (234) 山陽国策パルプ株式会社

取締役社長 池田 俊一 郎

4. 代理人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

本業ビル 254号室 電話214-2861番(代)

氏 名 (6483) 弁理士 野間 忠 夫

住 所 同 所

氏 名 (7010) 弁理士 野間 忠 之

5. 訂 正

この時使用した洗浄剤はU.2多エチレンジアミン(四)酢酸(二)ナトリウムと0.1多過ホウ酸ナトリウムとを混合した洗浄剤20Lで、pH8.5に調整後、30℃で入口圧力6kg/cm²で1時間洗浄した。

その結果、イオン交換水でのフラックスが運転開始前15kg/cm²で30.2L/m²・hr(25℃)であつたものが、洗浄後は32.0L/m²・hrとなり回復率は106.0であつた。

特許出願人 山陽国策パルプ株式会社
代 理 人 弁理士 野間 忠 夫
弁理士 野間 忠 之



(1)

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書中の下記諸点を補正する。

(1) オ6頁オ13行目

「含んで」とあるを「含んだ」と補正する。

(2) オ12頁、表中の「フラックス 回復率」の欄のオ1行目

「-83.2%」とあるを「83.2%」と補正する。

(3) オ13頁オ6行目

「24 m」とあるを「2.4 m」と補正する。

(4) オ13頁オ17行目

「hr(25℃)」とあるを

「hr(25℃)」と補正する。

(5) オ15頁オ9行目

「106.0」とあるを「106.0%」と補正する。

(2)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.